

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-172507

(43)Date of publication of application : 29.09.1984

(51)Int.Cl.

C08F 10/06

C08F 2/00

(21)Application number : 58-047255

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 23.03.1983

(72)Inventor : NAGAMATSU SHIGEKI

KAMIYAMA MASAKI

KATO AKIFUMI

(54) PRODUCTION OF POLYPROPYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain polypropylene excellent in rigidity, processability, heat resistance, etc., by polymerizing propylene in two stages in the presence of a Ziegler catalyst and heightening the isotacticity of the polypropylene produced in each stage to a higher level.

CONSTITUTION: Propylene is polymerized in two stages in the presence of a Ziegler catalyst. In one of the stages, polypropylene having an intrinsic viscosity (as measured in decalin at 135° C) of 1.8W10dl/g and an isotacticity $\geq 97.5\text{wt}\%$ is produced in an amount of 35W65wt% of the total. In the other stage, polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.6W1.2dl/g and an isotacticity $\geq 96.5\text{wt}\%$ is produced in an amount of 65W35wt% of the total. In this way, the purpose polypropylene having an overall intrinsic viscosity of 1.2W7dl/g and a MW distribution (weight-average MW/number-average MW) of 6W20 is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—172507

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 10/06
2/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7823—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)9月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリプロピレンの製造方法

② 特 願 昭58—47255
② 出 願 昭58(1983)3月23日
⑦ 発 明 者 永松茂樹
山口県玖珂郡和木町和木二丁目
4番8号
⑦ 発 明 者 神山政樹

大竹市御園一丁目2番5号
⑦ 発 明 者 加藤章文
大竹市新町二丁目12番4号
⑩ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号
⑭ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称
ポリプロピレンの製造方法
2. 特許請求の範囲
(1) テーグラ型触媒を用いてプロピレンを二
段階で重合することからなり、一方の段階に
おいて極限粘度(135℃のデカリン中で測定)
が1.8ないし10dl/g、アイソタクテイシテ
イが97.5重量%以上のポリプロピレンを全体
の35ないし65重量%の割合で製造し、他方
の段階において極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、
アイソタクテイシテイが96.5重量%以上のポ
リプロピレンを全体の65ないし35重量%の
割合で製造し、全体の極限粘度が1.2ないし
7dl/g、分子数分布 M_w/M_n が6ないし20
のポリプロピレンを製造することを特徴とす
るプロピレンの重合方法。
3. 発明の詳細な説明
本発明は、剛性、加工性、耐熱性等に優れ

たポリプロピレンの製造方法に関する。

ポリプロピレンの成形加工性を改良するために、
分子量の異なる二種のポリプロピレンを多段階で
重合する方法や混合する方法はすでにいくつか提
案されている。例えば特公昭50-37696号によ
れば、固有粘度が0.55~1.2のポリプロピレンと
固有粘度が1.4~5のポリプロピレンの組成物が提
案されている。該提案の目的は透明性、耐熱性等
の物性を著しくは低下させないで硬あるいは剛性
の優れたポリプロピレン組成物を提供することにあ
る。しかるにこの公報に具体的に開示されている
ポリプロピレン同志を単にブレンドした組成物で
は、未だ剛性が十分に大きいとは言えず、しかも
透明性、耐衝撃性において充分満足すべき性能を
示さない。一方、多段重合に関する提案の一例と
して、例えば特開昭58-7406号の提案があり、
ポリプロピレン本来の剛性、耐衝撃性、透明性、
耐熱性等を保持しながら良好な成形性を付与する
という効果を得ている。しかしながら、この提案
においても具体的な開示によれば、剛性、耐衝撃

性、透明性、成形性の総合的なバランスから見るときには充分満足すべき性能を示していない。

本発明者らは、このような従来技術の欠陥について詳細に検討した結果、多段重合法の採用とともに各段で製造するポリプロピレンのアイソタクティシティを非常に高い水準にまで高めることが重要であることを見出すに至った。とりわけ従来提案の多くのポリプロピレン製造用触媒の使用によつては製造することが困難である高アイソタクティシティの低分子量ポリプロピレンの製造が重要な要件の一つであることを知った。

本発明によれば、チーグラー型触媒を用いてプロピレンを二段階で重合することからなり、一方の段階において極限粘度（135℃のデカリン中で測定）が1.8ないし10dl/g、アイソタクティシティが97.5重量%以上のポリプロピレンを全体の35ないし65重量%の割合で製造し、他方の段階において極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、アイソタクティシティが96.5重量%以上のポリプロピレンを全体の65ないし35重量%の割合で製造し、

くは98重量%のポリプロピレンを製造する。極限粘度が上記範囲より小さいものを製造する場合には、衝撃強度の大きいポリオレフィンを得ることはできない。また極限粘度が上記範囲より大きいものを製造する場合には、溶融流動性に優れたポリプロピレンを得ることはできない。さらにアイソタクティシティが前記範囲より小さいものを製造するときには、剛性、透明性に優れたポリプロピレンを製造することができない。尚、本発明においてアイソタクティシティ(II)は、沸騰n-ヘプタンの抽出残であり、スラリー重合で製造する場合には、重合溶媒不溶性のポリプロピレンのアイソタクティシティの値が前記範囲にあればよい。

もう一方の重合段階においては、極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、好ましくは0.7ないし1.2dl/gでアイソタクティシティが96.5重量%以上、好ましくは97.0重量%以上のポリプロピレンを製造する。この段階で製造するポリプロピレンの極限粘度が上記範囲より小さいものを製造する場合には、衝撃強度の大きいポリプロピレンが得られ

全体の極限粘度が1.2ないし7dl/g、分子量分布 M_w/M_n が6ないし20のポリプロピレンを製造することを特徴とするプロピレンの重合方法が提供される。

本発明においては、重合触媒としてチーグラー型触媒が用いられるが、前記に規定する如く、高分子量ポリプロピレンのみならず、低分子量ポリプロピレンにおいても高アイソタクティシティのものを製造する能力のあるものでなければならない。この点において従来公知の多くの触媒系は使用に適さない。使用可能な触媒系の一つとして特願昭56-181019号開示のものを例示することができる。

プロピレンの重合は二段階に分けて行われ、各段階においてスラリー重合又は気相重合の方式が採用される。とくにスラリー重合の採用が好適である。

重合の一方の段階においては、極限粘度(η)が1.8ないし10dl/g、好ましくは2ないし9dl/g、アイソタクティシティが97.5重量%以上、好まし

ず、また極限粘度が上記範囲より大きいポリプロピレンを製造する場合には、溶融流動性が優れ、溶融強度の大きい加工性良好なポリプロピレンが得られない。さらにアイソタクティシティが前記範囲より小さいものを製造する場合には、剛性及び透明性の優れたポリプロピレンを製造することはできない。

前記高分子量のポリプロピレンと低分子量のポリプロピレンの製造は順次的に行われ、その順序は任意であるが、高分子量のものを最初の段階で製造した後、低分子量のものを製造する方式を採用する方が重合操作性が優れているので好ましい。

高分子量ポリプロピレン及び低分子量ポリプロピレンの各製造段階においては、また全体の強度物性及び加工性を考慮して全体の極限粘度が1.2ないし7dl/g、とくに1.5ないし6dl/gであつて M_w/M_n (GPCにより測定)が6ないし20、とくに7ないし20となるようにそれぞれの極限粘度を調整することが肝要である。また高分子量重合体と低分子量重合体の製造比率は前者65ないし

35重量部に対し、後者35ないし65重量部、好ましくは前者60ないし40重量部に対し、後者40ないし60重量部（いずれも合計100重量部）である。製造比率がこの範囲をはずれるときには、低分子量重合体が35重量部より少ない場合は、十分な流動性（スパイラルフロー）が得られず、高分子量重合体が35重量部より少ない場合は、十分な溶融弾性が得られない。

本発明によれば、加工性、剛性、透明性、耐衝撃性に優れたポリプロピレンが製造できるので、フィルム、中空成形品、射出成形品などの用途に好適に使用できる。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1～5、比較例6、7

(1) 固体Ti触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム4.8kg、デカン25.0ℓおよび2-エチルヘキシルアルコール23.4ℓを130℃で2時間加熱反応を行い、均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸11.1kgを添加し、130

℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ℓ中に1時間に亘つて全量滴下投入する。投入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで、ジイソブチルフタレート2.7ℓを添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後、熱浴適にて固体部を採取し、110℃ヘキサンにて、洗液中の遊離のチタン化合物濃度が0.1mmol/ℓ以下になるまで、充分洗浄する。以上の製造方法により、固体Ti触媒成分を得た。

(2) 触媒の予備重合処理

ヘキサン18ℓ中にトリエチルアルミニウム2700mmol、ジフェニルジメトキシシラン540mmol、上記固体Ti触媒成分をチタン原子換算で270mmolを25℃で添加した後、プロピレン920Hℓを1.5時間かけて添加する。分析によると、前重合量は7.2g/mm-Tiであつた。

(3) ポリプロピレンの製造方法

直列に連なる2基の連続重合器A、B（容量250ℓ）からなる装置を用いた。重合器Aに上記で予備重合処理された固体Ti触媒成分をヘキサンスラリーとしてTi原子換算で0.56mmol/HR、トリエチルアルミニウムをヘキサン溶液として、28mmol/HR、ジフェニルジメトキシシランをヘキサン溶液として2.8mmol/HR及びヘキサンを合計で、27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が12kg/cm²0になるように連続的に送入して、70℃で重合を行つた。また水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bには、プロピレンとヘキサンとを11ℓ/HRの割合で連続的に送入して、70℃で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bより排出されたスラリーを、デカンターで処理して、ポリマーとヘキサン溶媒に分離し、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

次に該重合物に酸化防止剤、塩酸吸収剤を添加し、押出機によりペレタイズした。そして、この重合物について以下の物性を測定した。

スパイラルフロー(cm)：3オンスの射出成形機を用い、断面が直径4.8mmの半円状の渦巻形の金型により、樹脂温度260℃、射出圧力1次1000kg/cm²（5秒間）、2次800kg/cm²（5秒間）で射出した時の到達距離を求めた。

溶融強度(g)：東洋精機(株)製メルトテンションテスターを用い、溶融温度230℃で溶融し、ノズル（孔径：2.10mm、長さ：8.00mm、シリンダー内径9.55mm）より一定速度（ピストン下降速度：10mm/min）で押出し、ロードセルを介して押出された溶融ストランドを一定速度（100rpm）で回転しているローラー（外径：5.0cm）で引き取る時に発生する応力を求めた。

降伏点応力(kg/cm²)：ASTM D 638に準拠し、試料はASTM 4号ダンベルの形状をした厚

み3.2mmの金型を用いて射出成形によつて作成した。

曲げ弾性率(kg/cm^2): ASTM D 790に準拠し、

試料は厚み3.2mmの金型を用いて射出成形によつて作成した。

熱変形温度($^{\circ}\text{C}$): ASTM D 648に準拠した。

結果を第2表に示した。

比較例 1、2、3

容量250ℓの連続重合器を1基使用した。実施例1～5と同様に、固体Ti触媒成分の調製及び触媒の予備処理を行つた。重合器に上記で予備処理された固体Ti成分をヘキサンスラリーとして、Ti原子換算で0.56mmol/HR、トリエチルアルミニウムをヘキサン溶液として28mmol/HR、ジメトキシシランをヘキサン溶液として2.8mmol/HR及びヘキサンを合計で27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が、 $12\text{kg}/\text{cm}^2\text{O}$ になるように送入して70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつ

て極限粘度(η)を調節した。重合器より排出されたスラリーを実施例1～5と同様に処理して、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

また諸物性は実施例1～5と同様に測定した。

結果を第2表に示した。

比較例 4、5

直列に連なる2基の連続重合器A、B(容量250ℓ)からなる装置を用いた。重合器Aに三塩化チタン(東邦チタニウム社製TAC-101)を、Ti原子換算で218.4mmol/HR、ジエチルモノクロライドをヘキサン溶液として655.2mmol/HR及びヘキサンを合計で27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が $12\text{kg}/\text{cm}^2\text{O}$ になるように連続的に送入して、70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bには、ヘキサンを11ℓ/HRの割合で連続的に送入し、重合器Bで生成するポリマーの割合が、重

合器A、Bで生成するポリマーの和の35～50wt%となるようにプロピレンを連続的に送入して70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bより排出されたスラリーを、実施例1～5と同様に処理して、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

また、諸物性は実施例1～5と同様に測定した。

結果を第2表に示した。

第 1 表

	A			B			A + B		
	(η)	II	生成量	(η)	II	生成量	(η)	II	Mw/Mn
	d ℓ /g	wt%	wt%	d ℓ /g	wt%	wt%	d ℓ /g	wt%	
実施例 1	2.10	98.6	65	0.80	96.9	37	1.62	97.9	8.0
" 2	7.28	99.4	55	1.12	97.6	45	4.49	98.5	10.5
" 3	7.14	99.5	53	0.82	96.9	47	4.17	98.5	11.2
" 4	4.90	99.6	54	0.92	97.0	46	3.07	97.8	10.5
" 5	4.04	99.5	58	1.08	97.2	42	2.81	98.1	8.9
比較例 1							2.89	99.1	4.5
" 2							1.57	97.4	4.8
" 3							4.15	99.2	4.4
" 4	7.21	96.8	52	0.91	93.8	48	4.18	95.7	10.8
" 5	4.72	96.7	55	1.08	96.0	45	3.09	96.0	9.7
" 6	4.71	99.6	86	0.98	96.9	14	4.19	98.7	7.1
" 7	4.08	99.7	53	1.97	98.8	47	3.09	98.0	7.7

第 2 表

	(η)	スパイラルフロー	溶融弾性	降伏点応力	曲げ弾性率	熱変形温度
	d ℓ /g	cm	g	kg/cm ²	kg/cm ²	°C
実施例 1	1.62	125	0.9	387	23200	134
" 2	4.49	65	13.0	392	23800	123
" 3	4.17	68	8.4	396	24200	124
" 4	3.07	78	4.4	399	25800	127
" 5	2.81	76	3.7	382	22700	127
比較例 1	2.89	50	3.0	350	19200	123
" 2	1.57	94	0.5	358	20200	130
" 3	4.15	30	6.0	340	18300	115
" 4	4.18	67	8.5	357	20700	116
" 5	3.09	75	4.6	375	21800	120
" 6	4.19	42	7.8	363	20200	120
" 7	3.09	62	3.3	365	21000	122

昭 62. 8. 6 発行

手 続 補 正 書

昭和 62 年 5 月 6 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 47255 号(特開 昭 59-172507 号, 昭和 59 年 9 月 29 日 発行 公開特許公報 59-1726 号掲載)については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08F 10/06 2/00	101	7445-41

1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 47255 号

2. 発明の名称

ポリプロピレンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山 口

電話 (03) 580-3351

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

別 紙

補正の内容

- (1) 明細書第 8 頁 4 行の「 200 ℓ 中に」の次の
「 1 時間に互つて」を削除する。
- (2) 同第 8 頁 9 行の「採取し、」の次に、「四塩
化チタン 200 ㎖ に再度懸濁させ、 120℃ で 2 時
間反応させた後熱濾過にて固体部を採取し、」
を加入する。
- (3) 同第 11 頁下から 6 ～ 5 行の「ジメトキシシラ
ン」を「ジフエニルジメトキシシラン」に訂正
する。
- (4) 同第 12 頁下から 9 ～ 8 行の「ジエチルモノク
ロライド」を「ジエチルアルミニウムモノクロ
リド」に訂正する。

